

PR

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-071763**

(43)Date of publication of application : **17.03.1998**

---

(51)Int.CI.

**B41M 5/00**  
**B32B 27/00**  
**B41J 2/01**  
**C08J 5/18**  
**C08L 23/26**  
**C08L 29/04**  
**C08L101/00**

---

(21)Application number : **09-147243**

(71)Applicant : **GUNZE LTD**

(22)Date of filing : **20.05.1997**

(72)Inventor : **KUME YOSHIMASA**  
**SASAKI KUNIYAKI**

---

(30)Priority

Priority number : **08153471** Priority date : **24.05.1996** Priority country : **JP**

---

### (54) SHEET FOR WATER BASE INK PRINTING

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a sheet for water base ink printing in which stain of water base ink is not caused even when the sheet for water base ink is preserved for a long period after printing or printing an image or the like with water base ink by using an ink-jet printer.

**SOLUTION:** The water base ink receptive layer (A) of a single-layer sheet comprises a composition in which 1-100 pts.wt. cationic component is blended with 100 pts.wt. component comprising 5-100wt% water absorbent resin and 95-0wt.% saponified ethylene-vinyl acetate copolymer. Or, the sheet for water base ink printing is formed of a laminated constitution in which an outer layer on one side or both sides comprises the water base ink receptive layer (A).

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The sheet for water-color-ink printing which consists of a constituent which comes to carry out 1-100 weight section combination of the cation nature component to the 100 weight sections of an absorptivity resin independent component or the component which consists of an absorptivity resin and an ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object.

[Claim 2] The sheet for water-color-ink printing which is the multilayer composition which makes the water-color-ink acceptance layer (A) which consists of a constituent which comes to carry out 1-100 weight section combination of the cation nature component to the component 100 weight section which consists of 5 - 100 % of the weight of absorptivity resins, and 95 - 0 % of the weight of ethylene-vinylacetate-copolymer saponification objects one [ at least ] outer layer.

[Claim 3] The sheet for water-color-ink printing according to claim 2 which is the multilayer composition which comes to have a water-color-ink acceptance layer (A), the glue line (B) which consists of an adhesive resin, and a support base-material layer (C).

[Claim 4] (A) Sheet for water-color-ink printing given in the claims 2 and 3 which are the multilayer composition which has three layers, two-layer [ of / (B) ] or (A)/(B)/(A), and (A)/(B)/(C), and five layers of (A)/(B)/(C)/(B)/(A).

[Claim 5] The sheet for water-color-ink printing given in the claims 2 and 3 which a support base-material layer (C) becomes from one sort of plastics, paper, and a nonwoven fabric.

[Claim 6] The sheet for water-color-ink printing given in the claims 2, 3, and 4 which are the multilayer composition which a support base-material layer (C) consists of plastics, and has two-layer [ of (A)/(C) ], or three layers of (A)/(C)/(A). [ by which corona discharge processing was carried out ] [ whose tension it gets wet and is 40 or more dyn/cm ]

[Claim 7] it is at least one sort chosen from the group which a cation nature component becomes from the polymer which has the particle and cation nature which have the 2nd class ammonium-salt, 3rd class ammonium-salt, quarternary-ammonium-salt, and 2nd class ammonium-salt type cationic surface active agent, the 3rd class ammonium-salt type cationic surface active agent, a quarternary-ammonium-salt type cationic surface active agent, an amine type or an amine salt type cationic surface active agent, and a positive charge -- coming out -- the sheet for water-color-ink printing according to claim 1 to 6

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the sheet for water-color-ink printing. Furthermore, even if it saves in detail the sheet which printed water color ink by the ink jet printer, the pen plotter, etc. for a long period of time, it is related with offer of the sheet for water-color-ink printing which ink does not spread and is excellent in water resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] The sheet which consists of various plastics as a sheet for water-color-ink printing which you print printing, a picture, etc., and make it they established by water color ink using an ink jet printer etc., for example, is conventionally used for an over head projector (OHP) etc. is used. As this sheet for water-color-ink printing, the coating sheet for water-color-ink printing (a film is also included) which comes to coat the front face of a polyester system film or a sheet water-soluble polymer, for example is known.

[0003] Moreover, the laminating sheet for water-color-ink printing which carried out melting extrusion of the ink acceptance layer which consists of an absorptivity resin and an ethylene-vinyl acetate copolymer in the at least 1 directions, such as base-material layers, such as a polyester system polymer, through a glue line, and carried out the laminating, for example is known.

[0004] however, the coating sheet for water-color-ink printing which comes to coat front faces, such as a polyester system sheet, water-soluble polymer -- a front face -- greasiness -- easy -- a problem is in preservation or handling nature, and when the adhesion of water color ink and fixing nature are inadequate and it swells including water, there is an inclination for ink to tend to permeate Furthermore, there was an inclination for water resistance, like the intensity of the film formed by coating becomes weak by water absorption to be inferior.

[0005] On the other hand, the laminating sheet for water-color-ink printing which carried out the melting extrusion laminating of the ink acceptance layer tends to absorb moisture, and when it saves the sheet with which printing or the picture was printed for a long period of time, it has the inclination for ink to ooze out with time and for profiles, such as printing or a picture, to fade.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is made in view of the above situations. There is no surface greasiness etc., and it is easy to deal with it, and excels in water resistance, printing nature, and fixing nature, and the purpose of this invention is also a deer. Even if the sheet which printed printing or the picture is saved for a long period of time, it is in offering the sheet for water-color-ink printing without a blot of water color ink which has an ink acceptance layer with strong intensity.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention persons came examination in piles wholeheartedly paying attention to the color (pigment) generally blended with the water color ink used for an ink jet printer etc. being anionic. Consequently, for the color contained in water color ink, it is \*\*\*\*\* by blending a cation nature component with an ink acceptance layer (A) to adsorb, to fix in an ink acceptance layer (A) and to shift to it in an acceptance layer. Therefore, it is found out that a blot of ink etc. can be prevented and this invention came to be completed.

[0008] The feature of this invention is to offer the sheet for water-color-ink printing of the multilayer composition which makes the ink acceptance layer (A) which consists of the sheet for water-color-ink printing or the aforementioned constituent which consists of a constituent which comes to carry out 1-100 weight section combination of the cation nature component to the 100 weight sections of an absorptivity resin independent component or the component which consists of an absorptivity resin and an ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object one [ at least ] outer layer.

[0009]

[Embodiments of the Invention] As an absorptivity resin concerning this invention, each well-known thing can be used conventionally. For example, the resultant of a polyalkylene-oxide compound and its derivative, a bridge formation polyalkylene-oxide compound and its derivative, a polyalkylene-oxide compound, or the derivative and an isocyanate system compound, the poly acrylic resin, a polyvinyl alcohol system resin, etc. can be mentioned. Moreover, in this invention, it is independent one sort, or two or more sorts may use these, mixing. In these absorptivity resin, the resultants and such mixture

of a polyalkylene-oxide compound and its derivative, a bridge formation polyalkylene-oxide compound and its derivative, a polyalkylene-oxide compound, or the derivative and an isocyanate system compound can use it suitably.

[0010] The polyalkylene-oxide compound obtained as a polyalkylene-oxide compound by carrying out the addition polymerization of ethylene oxide and/or the propylene oxide, for example is mentioned. The polyalkylene-oxide derivative obtained as a polyalkylene-oxide derivative by carrying out the addition polymerization of ethylene oxide and/or the propylene oxide, for example to polyhydric alcohol, such as ethylene glycol, diethylene-glycol, 1, 4-butanediol, 1, and 3-butanediol, is mentioned. Although especially the molecular weight of these polyalkylene-oxides compound or its derivative is not limited, 20,000 or more are usually desirable.

[0011] As a bridge formation polyalkylene-oxide compound and its derivative, what carried out 10-20Mrad irradiation of the electron ray, the thing which constructed the bridge in the above-mentioned polyalkylene-oxide compound and its derivative using the well-known cross linking agent (for example, diphenylmethane isocyanate, hexamethylene diisocyanate) conventionally can be mentioned to the above-mentioned polyalkylene-oxide compound and its derivative.

[0012] As a polyalkylene-oxide compound or its derivative, and an isocyanate system compound that reacts, as long as it has at least one isonitrile machine (-N=C=O) in a molecule, a well-known thing can be used widely conventionally. For example, n-propyl isocyanate, n-hexyl isocyanate, cyclohexyl isocyanate, phenyl isocyanate, a hexane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, etc. are mentioned.

[0013] As an ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object concerning this invention, although there is especially no limit and it can use a well-known thing conventionally, 20-60-mol the thing % and beyond degree of saponification 96 mol % can use [ an ethylene content ] it suitably. When there is an inclination for the melting point of an ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object to become it high that an ethylene content is less than [ 20 mol % ], and for formation of the ink acceptance layer of the sheet for water-color-ink printing to become difficult and an ethylene content exceeds 60-mol %, there is an inclination for water-color-ink absorptivity to fall. Moreover, there is an inclination for water-color-ink absorptivity to fall that the degree of saponification is less than [ 96 mol % ].

[0014] As for the component which consists of an absorptivity resin which forms the ink acceptance layer (A) concerning this invention, and an ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object, an absorptivity resin can illustrate 60 - 80 % of the weight more preferably 30 to 90% of the weight five to 100% of the weight. Water absorption speed is slow in the component of an absorptivity resin being less than 5 % of the weight, and if it grinds after being removed easily and carrying out absorption dryness only by the printing ink immediately after printing wiping with water, there is an inclination to exfoliate easily and for the fixing nature of water color ink and adhesion to fall, and it is not desirable.

[0015] Generally, that the color contained in water color ink indicates anionic to be is almost the case. Therefore, as an ink acceptance layer (A) concerning this invention, the cation nature component which adsorbs an anionic color is blended with the independent component of the absorptivity resin of the above-mentioned publication, or the component which consists of an absorptivity resin and an ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object, it is printed and that to which water color ink is adsorbed and is fixed is desirable a \*\*\*\* case. As this cation nature component, they are the 2nd class ammonium-salt, 3rd class ammonium-salt, quarternary-ammonium-salt, and 2nd class ammonium-salt type cationic surface active agent, the 3rd class ammonium-salt type cationic surface active agent, and a quarternary-ammonium-salt type cationic surface active agent. At least one sort chosen from the group which consists of polymer which has the particle and cation nature which have an amine type or an amine salt type cationic surface active agent, and a positive charge can be mentioned.

[0016] Specifically Benzyl-chloride trimethylammonium, monoalkyl ammoniumchloride, Dialkyl ammoniumchloride, tetramethyl ammoniumchloride, Octyl cyclohexyl dimethylammonium chloride, dihydroxyethyl stearyl amine, A stearyl amine hydrochloride, the alumina which has a positive charge, or an aluminum sol, The cation denaturation object of a polyacrylamide, the poly allylamine, a polyamine sulfone, A polyvinyl amine, polyethyleneimine, a polyethyleneimine acrylonitrile addition product, A polyethyleneimine acrylamide addition product, a polyamide-EPIKUROHI drine compounds reactant, A polyamide-EPIKUROHI drine compounds resin, polyvinyl pyridinium halide, At least one sort chosen from the group which consists of polymer which has polyvinyl alkylammonium halide, polyvinylbenzyl alkylammonium, and quarternary ammonium salt in the molecular structure can be illustrated.

[0017] under the present circumstances, the component 100 weight section which the loadings of a cation nature component become from the absorptivity resin independent component 100 weight section, or an absorptivity resin and an ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object -- receiving -- the 1 - 100 weight section -- desirable -- 5 - 80 weight section -- 10-60 weight section combination is carried out more preferably In under 1 weight section, there is an inclination for the absorptivity of water color ink, printing, or a printability to be inferior, and the loadings of a cation nature component are not desirable, if there is an inclination that adsorb water color ink, an ink color is made to fix in an acceptance layer (A), and an ink blot cannot be prevented and the 100 weight sections are exceeded.

[0018] When the sheets for water-color-ink printing concerning this invention are laminating sheets, such as (A)/(B)/(C) or (A)/(B)/(C)/(B)/(A) When a support base-material layer (C) is a plastics resin As long as it is thermoplasticity, there is especially no limit, for example, it can mention a polyolefine system resin, a polyamide system resin, a polyester system resin, a polystyrene system resin, an annular olefin system copolymer, and a polycarbonate system resin. Especially, transparency, rigidity, etc. are especially excellent in the polyester system resin, and it is desirable. When using the support base-material layer (C) which surface treatment of the front face in this case (C), for example, a support base-material layer, is carried out by corona discharge etc., it gets wet, and tension becomes from the polypropylene regin of 40 or more dyn/cm, (A)/(C)

(A)/(C) / (A) composition which carries out a laminating so that a processing side may touch the (A) layer may be used. [0019] The polyester system resin with which a dicarboxylic-acid component and a diol component carry out a polycondensation, and are compounded as a polyester system resin can use it widely. Specifically [ as a dicarboxylic-acid component, aliphatic dicarboxylic-acid aromatic dicarboxylic-acid, and alicyclic dicarboxylic acids etc. and such mixture are mentioned here, and ], as an aliphatic dicarboxylic acid, a terephthalic acid, an isophthalic acid, a naphthalene dicarboxylic acid, etc. are illustrated as an aromatic dicarboxylic acid, and the adipic acid of carbon numbers 2-20, a sebacic acid, a dodecane carboxylic acid, etc. are illustrated for a cyclohexane dicarboxylic acid etc. as an alicyclic dicarboxylic acid, respectively. As a diol component, aliphatic glycol and alicyclic glycols etc. and such mixture are mentioned, specifically, ethylene glycol, diethylene glucohol, 1, 3-propanediol, 1, 6-hexandiol, 1, 10-Deccan diol, etc. are illustrated as an aliphatic glycol, and 1 and 4-cyclohexane diol etc. is illustrated as an alicyclic glycol, respectively.

[0020] As a polyolefine system resin, copolymers, such mixture, etc. of other monomers other than the homopolymer of olefins, a copolymer, olefins, and OREIN, for example, a vinyl system monomer etc., can be illustrated. On a concrete target the polyethylene (a line -- a low density polyethylene and a super-low density polyethylene are included) of the various densities ranging from the low density to high density, polypropylene, a polybutene, an ethylene propylene rubber, an ethylene-butene copolymer, a propylene-butene copolymer, an ionomer resin, an ethylene-acrylic-acid copolymer, an ethylene vinylacetate copolymer, a denaturation polyolefine system resin, etc. can be illustrated

[0021] As a polyamide system resin, aliphatic system polyamide resin, aromatic system polyamide resin, amorphous system polyamide resin, etc. can be illustrated. As aliphatic system polyamide resin, a well-known thing can be used widely conventionally, and polyamides, such as nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, and Nylon 12, nylon 6 -66 copolymer, nylon 6 -610 copolymer, etc. can specifically be illustrated. As aromatic system polyamide resin, a well-known thing can be used widely conventionally, and the poly xylene system polymer by which the polycondensation was carried out from meta, such as polymer xylene adipamide specifically compounded from the meta key silylene diamine and the adipic acid, or the PARAKI silylene diamine, and the about four to 12-carbon number dicarboxylic acid can be illustrated. Or amorphous system polyamide resin will not have crystallinity, crystallinity is the concept which names a scarce thing generically, and it can use a well-known object widely conventionally. As this amorphous system polyamide resin, the half-aromatic system polyamide resin which generally has an aromatic ring in a principal chain, a side chain, etc. can be illustrated, and the copolymer of dicarboxylic acids, such as a terephthalic acid and an isophthalic acid, and diamines, such as a hexamethylenediamine, a ternary polymerization object, etc. can specifically be illustrated.

[0022] The mixture which blended other components with the two-component system, 3 component system copolymer, and these which made the homopolymer of a styrene system monomer and styrene the principal component as a polystyrene system resin, for example can be illustrated. Specifically, the homopolymer of a styrene monomer and the polystyrene which blended or copolymerized synthetic rubber, for example, a styrene-butadiene copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, a styrene-methylmetaacrylate copolymer, styrene, acrylonitrile and 3 component copolymer (ABS plastics) of a butadiene and the polymer of a styrene derivative, for example, a methyl-styrene polymer, an alpha-methyl-styrene polymer, JIKURORIRU styrene polymers, and such mixture can be illustrated.

[0023] Moreover, the copolymer of alpha olefins, such as ethylene, a propylene, butene-1, and 4-methyl pentene, and at least one sort of annular olefins can be illustrated as the annular olefin system copolymer which can be used by this invention. As a concrete annular polyolefine, a bicyclo [2.2.1] hept diene derivative, a tetracyclo-3-dodecen derivative, a hexa cyclo-4-heptadecene derivative, an octacyclo-5-DOKOSEN derivative, a PENTA cyclo-4-hexa decene derivative, a PENTA cyclo-3-pentadecene derivative, a heptacyclo-4-EKOISEN derivative, a nonacyclo-5-pen TAKOSEN derivative, etc. can be mentioned.

[0024] Moreover, especially as a polycarbonate system resin, although not restricted, what is obtained by polymerizations, bisphenol A to the polyester carbonate obtained by copolymerization of the thing and bisphenol A which are manufactured by interfacial polymerization, the ester-interchange method, the pyridine method, etc., and a dicarboxylic-acid derivative, for example, tele (ISO) phthalic-acid dichloride etc., and the derivative of bisphenol A, for example, tetramethyl bisphenol A etc., compounded from a bisphenol and an acetone, can be illustrated.

[0025] Furthermore, the base material which consists of fibrin material, such as sheets which laminated the film which serves as paper (Japanese paper, coat paper, alkaline paper) and paper from proper plastics as a support base-material layer (C) in addition to plastics, a sheet which makes a resinous principle come to sink into paper, or a nonwoven fabric made from a synthetic fiber or a natural fiber, can also be called desirable thing.

[0026] A nonwoven fabric A polyolefine system resin or polyester system resins, such as polypropylene and polyethylene, the resin (fiber)-like matter which comes to carry out melt spinning of polyamide system thermoplastics, the thermoplastics which compounded these -- a well-known process (the binder pasting-up method --) It is not limited especially although the composite of the cloth and synthetic fiber which consist of what processed the amount of eyes into severalg/m<sup>2</sup> - hundreds g/m<sup>2</sup> fibrous by the machine interlacing method, the heat bond method, the span bond method, the melt blowing method, and the stream interlacing method, or a natural fiber, and natural fibers (silk, cotton, wool, etc.) etc. can be illustrated.

[0027] When the sheet for water-color-ink printing concerning this invention is a monolayer or a laminating sheet, the outer layer of one side or both and the (A) layer which changes are layers which consist of a constituent which comes to carry out 1-100 weight section combination of the cation nature component to the 100 weight sections of the component which consists of 5 - 100 % of the weight of absorptivity resins, and 95 - 0 % of the weight of ethylene-vinylacetate-copolymer

saponification objects. Under the present circumstances, the thickness of the sheet for water-color-ink printing of the monolayer which consists of the (A) layer of this constituent can illustrate 2-150 micrometers as a desirable thing. In for example, (A)/(B), two-layer composition Moreover, 3-250 micrometers, In 3 lamination (A), for example, (A)/(B)/, or (A)/(B)/(C), in the case of 5-750 micrometers and 5 lamination (for example, the case of (A)/(B)/(C)/(B)/(A)), 8-1100 micrometers can be illustrated as a desirable thing. Furthermore, a front face consists for example, of the (C) layer and the (A) layer by which corona discharge processing was carried out, for example, when it is the two-layer composition of (A)/(C), in the case of 3 lamination of (A)/(C)/(A), 6-800 micrometers can be illustrated for 4-650 micrometers.

[0028] When the sheet for water-color-ink printing concerning this invention is a laminating sheet, as an adhesive resin which constitutes the (B) layer To the polyolefine system resin which is used for the aforementioned support base-material layer (C) and which was illustrated as a polymer, and the same polyolefine system resin For example, the adhesive resin which consists unsaturated carboxylic acids, such as a maleic acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, a fumaric acid, and an itaconic acid, and/or those ester, an acid anhydride, metal salts, etc. and those derivatives of copolymerization, for example, the denaturation polymer which carried out graft copolymerization, can be illustrated as a typical object.

[0029] The above-mentioned denaturation polymer as adhesive resins other than the above, and other components, for example, mixture with other olefin system resins, Although an ionomer resin, an ethylene-ethyl acrylate resin, an ethylene-vinyl alcohol copolymer, an ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object, etc. can be mentioned It is not limited to chisels, such as this. Conventionally well-known hot-melt system adhesives, a denaturation epoxy resin, Well-known anchor-coat agents, such as a drainage system urethane resin, an ultraviolet-rays hardening type resin, reactant polyolefine system oligomer, etc. a drainage system polyester emulsion, a drainage system acrylic emulsion, and a drainage system polyurethane emulsion, can also be illustrated. In this invention, it is independent, or at least two sorts can use these, mixing. Under the present circumstances, although there is especially no limit in the laminating composition in which the (B) layer appears in a front face, it is desirable to use the adhesive resin which blocking cannot generate easily.

[0030] What is necessary is for especially the manufacture method of the constituent which blended the cation nature component with the absorptivity resin independent component which forms the (A) layer concerning this invention, or the component which consists of an absorptivity resin and an ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object not to have a limit, and just to perform it by the method used for manufacture of the conventional polyolefine system constituent. Although the method of extruding in the shape of a strand with the method, one shaft, or biaxial extruder specifically kneaded using the method of blending using a ribbon blender, a Henschel mixer, a tumbler, etc., a kneader, a Banbury mixer, a roll, etc., and a cutting machine etc. cutting to proper length, and manufacturing a pellet etc. can be illustrated, there is especially no limit.

[0031] You may blend the thermoplastics of various kinds of additives, a bulking agent, and others etc. with the (A) layer, the (B) layer, and the (C) layer concerning this invention if needed within limits which do not check the properties (for example, printing nature, transparency, printing, blot tightness of a picture, etc.). For example, a heat-resistant stabilizer, a light stabilizer, an antioxidant, an antistatic agent, lubricant, an antimicrobial agent, a deck-watertight-luminaire-ized agent, an ultraviolet-rays inhibitor, etc. can be illustrated as an additive, and a calcium carbonate, a barium sulfate, a magnesium hydroxide, talc, a silica, etc. can be illustrated as a bulking agent. As other thermoplastics, although an ionomer, thermoplastic elastomer, etc. can be illustrated, for example, there is especially no limit, and even if it does not blend, it does not interfere.

[0032] The desirable mode of the sheet for water-color-ink printing concerning this invention For the above-mentioned absorptivity resin independent component or the component which consists of an absorptivity resin and an ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object The monolayer sheet of the ink acceptance layer (A) which consists of a constituent which comes to blend a cation nature component, The laminating sheet of (A)/(B) of the glue line (B) which consists of the aforementioned ink acceptance layer (A) and an adhesive resin which consists of two-layer at least, or the laminating sheet of (A)/(B)/(A) constituted considering a skin and (B) as a core layer in (A) -- or The ink acceptance layer formed from the constituent which comes to carry out 1-100 weight section combination of the cation nature component to the 100 weight sections of the component which consists of 5 - 100 % of the weight of absorptivity resins, and 95 - 0 % of the weight of ethylene-vinylacetate-copolymer saponification objects (A), A polyester system resin, a polyamide system resin, a polyolefine system resin, a polystyrene system resin, The support base-material layer (C) formed from either an annular polyolefine system copolymer or a polycarbonate system resin The laminating sheet of (A)/(B)/(C) or (A)/(B)/(C)/(B)/(A) which consists of at least three layers through the glue line (B) which consists of an adhesive resin, (A) The laminating sheet of 5 lamination, such as (A)/(B)/(C) (A)/(B)/(C)/(B)/(C), can be illustrated.

[0033] The front face of the (C) layer Moreover, when [ for example, ] corona discharge processing is carried out, it gets wet and tension is 40 or more dyn/cm, (B) Without minding a layer, corona discharge of both sides of the two-layer composition of / (C) and (A) (C) layer which come to carry out the laminating of the (A) layer to the processing side side of the (C) layer is carried out, they get wet, and the laminating sheet of 3 lamination of (A)/(C)/(A) whose tension is 40 or more dyn/cm etc. can be illustrated. Under the present circumstances, of course, you may carry out a laminating through the (B) layer. Under the present circumstances, it is [ an inclination for the bond strength of the (C) layer and the (A) layer to fall that it gets wet and tension is less than 40 dyn/cm ] and is not desirable.

[0034] If the sheet which has the monolayer and the ink acceptance layer (A) which forms a front face on the other hand at least concerning this invention is printed by the water color ink containing the anionic color currently generally used widely, an anionic ink color (pigment) combines with the cation nature component blended with the ink acceptance layer (A), a color disappears ionicity and the printing layer which consists of a coloring object of the amount of macromolecules will be formed

on a sheet. Since this printing layer is the coloring object of the amount of macromolecules, it becomes the inclination for there to be an inclination which cannot shift the inside of a printing layer easily, therefore for a blot of an ink coloring object to be suppressed, and it is guessed that a blot of ink can be prevented.

[0035] As long as the sheet for water-color-ink printing concerning this invention is required, it may carry out the laminating of the proper layer which consists of one or more sorts of resins between the layers of the front face of (B) and/or (C) or (A) and (B) and/or (A), and (C) within limits which do not check transparency, curl tightness, ink blot tightness, etc. As a resin which constitutes a proper layer, although there is especially no limit, either, the resin of the same kind, or the resin of a different kind of (A), (B), and (C) is sufficient as it. Under the present circumstances, although a different resin from this invention which has an ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object and absorptivity as a resin of a different kind, for example, an ethylene-vinyl alcohol copolymer, a polyvinyl-acetal system resin, a silicone system resin, etc. can be illustrated as a desirable thing, it is things other than these and there is especially no limit that what is necessary is just the object which does not check transparency, ink blot tightness, and other properties.

[0036] When the sheet for water-color-ink printing concerning this invention is laminating composition, as the laminating method of the sheet for water-color-ink printing which consists of (A), (B), and (C) at least For example, (A)/(B) Extrude (B) on the front face of the co-extruding method which co-extrudes and carries out a laminating so that it may become / (C), (A), or (C), and produce a film on it, or extrude (A) or (C) on the surface of (B), and a film is produced. For example, (A)/(B) The extrusion laminating method which carries out a laminating so that it may become / (C), Or the dry-laminate method and (A) which carry out the laminating of (A), (B), and the (C) so that it may become (A)/(B)/(C) through adhesives, Thermocompression bonding is carried out, the method of the thermocompression bonding which carries out a laminating, (C), or (B) which coats the method front face of one with (A) at least can be illustrated so that (B) and (C) may be produced separately and it may become (A)/(B)/(C), and there is especially no limit.

[0037] Furthermore, in the sheet for water-color-ink printing which consists of (A) and (B) at least, the co-extruding method which carries out a laminating by the same method as the above as the laminating method, the dry-laminate method, thermocompression bonding, the coating method, etc. can be illustrated, and there is especially no limit. On the other hand as the laminating method of a laminating sheet of not making the (B) layer intervening between layers like (A)/(C) or (A)/(C)/(A) In process (C) -- a layer -- at least -- the whole surface -- film production of the aforementioned (C) layer -- at simultaneous with film production, or another process after film production For example, so that surface treatment (40 or more dyn/cm of surface wetting tension) may be performed using a corona discharge processing machine and the (A) layer may be touched in this processing side (A) Thermocompression bonding is carried out, a method, the coating method, etc. of carrying out a laminating can be illustrated, and there is especially no limit so that it may become / (C) and (A)/(C)/(A).

[0038] The process of the sheet for water-color-ink printing concerning this invention is not limited although it is desirable to produce a film by the co-extruding method performed by the T die method which can carry out a melting laminating. The constituent which specifically comes to blend a cation nature component the 1 - 100 weight section first to the 100 weight sections of the component which consists of 5 - 100 % of the weight of absorptivity resins, and 95 - 0 % of the weight of ethylene-vinylacetate-copolymer saponification objects For example, it set it as the barrel temperature of 170-210 degrees C, and the die temperature of 160-200 degrees C, melting kneading is carried out with the biaxial extruder of 30mmphi, it extrudes in the shape of a strand, and air cooling or after carrying out water cooling, granulation manufacture of 3mm of \*\*\*\* and the pellet with a length of 4mm which cut and form an ink acceptance layer (A) is carried out.

[0039] There is especially no limit that what is necessary is just to form by the usual T die method using the above-mentioned pellet in the case of the monolayer sheet which consists of a water-color-ink acceptance layer (A). In the case of the laminating sheet which has a support base-material layer (C), the pellet and support base-material layer (C) which form the aforementioned ink acceptance layer (A) are formed in each hopper of three sets of the extruders which carried out share connection of the T die for co-extrusion and which became independent at least, for example, it feeds into it a polyester system resin and the adhesive resin which forms a glue line (B). Although especially each thrown-in resin (a pellet is desirable) is not restricted, melting extrusion is carried out with the extruder heated by 170-270 degrees C, and cooling solidification is carried out with a cooling roller, underwater, or air cooling, for example, the sheet for water-color-ink printing of (A)/(B) / (C) composition is fabricated. As other composition, it is made the same using five sets of the independent extruders. Furthermore, (A)/(B)/(C)/(B)/(A) or (A)/(B)/(A)/(B)/(C), (A) -- what is necessary is just to fabricate the sheet for water-color-ink printing of 5 lamination, such as /(B)/(C)/(B)/(C) Furthermore, what is necessary is just to fabricate the thing of (A)/(B) composition, and the thing of 3 lamination of (A)/(B)/(A) as well as the above, for example.

[0040] As another process, the T die for co-extrusion in each hopper of two sets of the independent extruders which carried out share connection, for example The pellet which forms the aforementioned ink acceptance layer (A), and the adhesive resin which forms a glue line (B) are thrown in. Although not restricted especially, melting extrusion is carried out with the extruder heated by 170-210 degrees C, and cooling solidification is carried out with a cooling roller, underwater, or air cooling, for example, the sheet for water-color-ink printing of (A)/(B) composition is fabricated. Furthermore, for example, it fabricates a support base-material layer (C) at another process, the sheet which consists of a polyester system resin of a monolayer by the usual T die method using a polyester system resin is fabricated at it. Subsequently, using the aforementioned (A)/(B) laminating sheet and the sheet which consists of a support base-material layer (C), for example, a polyester system resin, it may fabricate by thermocompression bonding so that it may become (A)/(B)/(C), and there is especially no limit about this.

[0041] If the sheet for water-color-ink printing concerning this invention is a monolayer sheet, when it will be a laminating sheet, the aforementioned sheet for water-color-ink printing may be extended if needed, and there is especially no limit. Although the serial biaxial extending method which can be continuously extended to biaxial as the extension method following on the aforementioned film production can be illustrated, there may not be especially a limit and 1 shaft extension, simultaneous biaxial extension, etc. are sufficient as it. Moreover, you may extend at another process. Although especially extension conditions are not limited, the conditions with which horizontal extension grasps the conditions extended to lengthwise 50-120 degrees C of skin temperatures and 1.5 to 5.0 times as many draw magnification as this with a clip, and extends the ends of a sheet for them in a longitudinal direction using a tenter 60-150 degrees C of ambient temperature in a tenter and 3.0 to 5.0 times as many draw magnification as this by \*\*\*\*\*-\*\* (before) by which vertical extension was heated, and the rotational-speed ratio of \*\*\*\*\* (after) by which it was heated can be illustrated. Besides this, an annular dice may be used, a tube-like film may be produced and you may extend to one shaft or biaxial by the tube extending method.

[0042] Moreover, as long as it is required, following on extension, you may carry out heat setting of the sheet for water-color-ink printing concerning this invention. Although the methods of carrying out heat setting are generally the back loculus of a tenter, and they can illustrate the method of carrying out heat setting about 1.0 to 20 seconds, being temperature higher than extension temperature and carrying out relaxation several% (0.5 - 2%) crosswise following horizontal extension, there is especially no limit.

[0043] About 2-1100 micrometers can be illustrated as the total thickness of the sheet for water-color-ink printing concerning this invention. In less than 2 micrometers, if there is an inclination for a mechanical strength to fall and 1100 micrometers is exceeded, it will become upright too much, and there is an inclination for transparency etc. to fall.

[0044] In the case of the monolayer sheet of an ink acceptance layer (A) with which the sheet for water-color-ink printing concerning this invention consists of a constituent which comes to carry out 1-100 weight section combination of the cation nature component to the component 100 weight section which consists 5 - 100 % of the weight, and an ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object of 95 - 0 % of the weight in an absorptivity resin, about 2-150 micrometers can be illustrated.

[0045] Moreover, the sheet for water-color-ink printing consists of a glue line (B) which consists of an ink acceptance layer (A) and an adhesive resin. (A)/(B) or an ink acceptance layer (A), and surface treatment (corona discharge processing) are performed. In the case of the two-layer composition of (A)/(C) which consists of a support base-material layer (C) of 40 or more dyn/cm of wetting tension. Although there is especially no limit, the total thickness is about 3-250 micrometers, and, in the thickness of 2-150 micrometers and a glue line (B), the thickness of 1-150 micrometers and a support base-material layer (C) can illustrate [ the thickness of an ink acceptance layer (A) ] 2-500 micrometers. When the inclination for the absorptivity of water color ink to fall [ the thickness of an ink acceptance layer (A) ] by less than 2 micrometers exceeds 150 micrometers, there is an inclination for transparency to get worse.

[0046] furthermore, for example, (A)/(B)/(A) which consists of an ink acceptance layer (A) and a glue line (B) -- or An ink acceptance layer (A) and glue line (B) And For example, consist a polyester system resin of a support base-material layer (C). For example, (A)/(B) In the case of 5 lamination, such as 3 lamination of / (C), or (A)/(B)/(C)/(B)/(A), the thickness of an ink acceptance layer (A) Although there is especially no limit, 2-150 micrometers can be illustrated, and when the absorptivity of water color ink exceeds 150 micrometers, there is an inclination for it to be bad opaque, by less than 2 micrometers. A glue line (B) is a glue line which consists of a denaturation polyolefine system resin which denaturalized to altitude, and that what is necessary is just the grade which can paste up firmly (A), (A) or (A), and (C), although there is especially no limit, it can illustrate preferably 1-150 micrometers 150 micrometers or less.

[0047] Moreover, an acceptance layer (A) and surface treatment (for example, corona discharge processing) are performed, for example, get wet, and tension consists of a support base-material layer (C) which is 40 or more dyn/cm. For example, (A)/(C) In the case of 5 lamination, such as 3 lamination of / (A), or (A)/(C)/(A)/(C)/(A), the thickness of an acceptance layer (A) Although there is nothing, it is bad opaque and especially a limit is not economical from ink absorptivity ability, if 2-150 micrometers can be illustrated and the absorptivity of water color ink exceeds 150 micrometers in less than 2 micrometers.

[0048] Although especially a limit does not have the thickness of a support base-material layer (C), 2-500 micrometers can be illustrated. In less than 2 micrometers, if there is an inclination for mechanical strengths to run short and it exceeds 500 micrometers, while a sheet will become upright, there is an inclination for transparency to fall, for example, there is an inclination it is hard coming to use as sheets, such as OHP. Under the present circumstances, although especially a limit does not have the total thickness of the sheet for water-color-ink printing, in the case of 3 lamination, in the case of 5-750 micrometers and 5 lamination, about 8-1100 micrometers can be illustrated.

[0049]

[Example] Hereafter, this invention is explained in detail based on an example. However, this invention is not restricted by the following example. In addition, each inspection item in the following example of this invention was performed by the following method.

[0050] the sheet for [shelf-life]:water-color-ink printing -- water-color-ink BJ printer [-- it prints by water color ink using BJC-600 made from Canon J], and after leaving it for five days in 40 degrees C and the thermo hygostat set as RH 90%, visual evaluation of the blot grade of ink is carried out O -- [ -- x in which a blot is accepted easily / -- Many blots are accepted. ] O without a blot -- \*\* which does not almost have a blot

the sheet for [printing nature]:water-color-ink printing -- water-color-ink BJ printer [-- it prints by water color ink using BJC-600 made from Canon J], and visual evaluation of the printing nature is carried out O -- [ -- It is very inferior. ] Very excellent O -- Outstanding x

the sheet for [waterproof]:water-color-ink printing -- water-color-ink BJ printer [-- it prints by water color ink using BJC-600 made from Canon J], and visual evaluation of the grade of the ink blot after being 24-hour immersed or defluxion of ink in water is carried out O -- There are not a blot of ink and defluxion. O -- A blot of ink and defluxion are not almost. \*\* -- A blot of ink and defluxion are accepted easily. x -- Many blots of ink and defluxion are accepted.

According to [transparency]:ASTMD882, Hayes (%) measured by digital hazemeter NDH2D made from Japanese \*\*\*\* Industry estimated.

[0051] As a raw material which constitutes an example 1 water-color-ink acceptance layer (A), it is 60 % of the weight about a polyethylene-oxide bridge formation object. The constituent which blends the benzyl-chloride trimethylammonium 40 weight section to the 100 weight sections of the component which comes to mix % of the 40 mol degree object

ethylene-vinylacetate-copolymer saponification ] of % and saponification of 96 mols of ethylene contents 40 % of the weight, and changes was supplied to the biaxial extruder with a barrel temperature [ of 180 degrees C ], and a die temperature of 170 degrees C of 30mmphi, and the pellet which extruded in the shape of a strand and was obtained was used.

[0052] The adhesive resin which comes to denaturalize an ink acceptance layer (A) and a polyethylene system resin by the maleic acid for the pellet obtained above was used for the glue line (B). The polyethylene system resin which denaturalized the aforementioned pellet set to (A) at one set of two sets of the independent extruders connected with T dice for two-layer co-extrusion by the maleic acid which serves as a glue line (B) at other one set is supplied respectively, and it is melting co-extrusion. After carrying out a melting laminating, it quenched by the cooling roller and the two-layer sheet of (A)/(B) composition with a thickness [(A)/(B)=20 / 5] of 25 micrometers was obtained. On the other hand, melting extrusion was carried out with the extruder which equipped with the usual T die heated by the cylinder temperature of 270 degrees C, and the dice temperature of 260 degrees C in the amorphous straight chain-like polyethylene terephthalate of intrinsic-viscosity 0.78 dl/g at another process, it quenched by the cooling roller, and the monolayer sheet (C) of the support base-material layer which consists of a polyethylene terephthalate with a thickness of 100 micrometers was obtained.

[0053] They are the roll temperature of 100 degrees C, and pressure 10 kgf/cm<sup>2</sup> so that it may become (A)/(B)/(C)=20/5/100=125micrometer composition using the two-layer sheet of (A)/(B) composition and the monolayer sheet (C) which constitutes a support base-material layer obtained above. Thermocompression bonding was carried out on conditions and the sheet for water-color-ink printing was obtained. The shelf life-proof of this sheet for water-color-ink printing, printing nature, water resistance, and transparency (Hayes) were shown in Table 1.

[0054]

[Table 1]

	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	比較 例 1	比較 例 2
保存性	◎	○	◎	◎	○	◎	×	×
印刷性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性	○	○	○	○	○	○	×	×
ハイス*(%)	3.9	3.7	4.0	4.2	-	-	4.5	4.3

[0055] An example 2 water-color-ink acceptance layer (A) is 60 % of the weight of polyethylene-oxide bridge formation objects. The sheet for water-color-ink printing was obtained like the example 1 except being the constituent which comes to carry out 40 weight sections combination of Leo Rex AS (tradename of the polymer which has quarternary ammonium salt by Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. in the molecular structure) as a cation nature component to the 100 weight sections of \*\*\*\*\* which comes to mix % of the 40 mol degree object [ ethylene-vinylacetate-copolymer saponification ] of % and saponification of 96 mols of ethylene contents 40 % of the weight. The shelf life of this sheet for water in printing, printing nature, water resistance, and transparency (Hayes) were shown in Table 1.

[0056] It is a T die for five-layer co-extrusion in five sets of the extruders which became independent example 3. the polyethylene system resin which forms a glue line (B) in two sets of a pellet and other extruders which connect and form in two sets of extruders the ink acceptance layer (A) obtained in the example 1 -- a maleic acid -- denaturation -- the bottom, the ethylene-vinylacetate-copolymer saponification object which forms a support base-material layer (C) in other one set for an adhesive resin was supplied respectively, melting co-extrusion was heated and carried out and the melting laminating was carried out to the cylinder temperature of 210 degrees C of an extruder, and the die Subsequently, it quenched by the cooling roller and the sheet for water-color-ink printing of 5 lamination whose thickness is (A)/(B)/(C)/(B)/(A)

=10/3/100/3/10=126micrometer was obtained. The shelf life of this sheet for water-color-ink printing, printing nature, water resistance, and transparency (Hayes) were shown in Table 1.

[0057] The sheet with a thickness of 20 micrometers produced and obtained as an example 4 water-color-ink acceptance layer (A) using the pellet obtained in the example 1 by the usual T die method (the cylinder temperature of 210 degrees C, die

temperature of 200 degrees C) was used. The sheet with a thickness of 70 micrometers which comes to process density 0.90 g/cm<sup>3</sup>, and melt-flow-rate (230 degrees C) 1.0g / polypropylene regin for 10 minutes with the corona discharge processing machine (Wh [ 25 ]/m<sup>2</sup>) currently installed in front of melting extrusion and the winder by the usual T die method as a support base-material layer (C) was used. It piled up and the above (A) and (C) carried out thermocompression bonding (90 degrees C and 12 kgf/cm<sup>2</sup>) so that it might become (A)/(C), and the sheet for water-color-ink printing which consists of two-layer was obtained. The shelf life of this sheet for water-color-ink printing, printing nature, water resistance, and transparency (Hayes) were shown in Table 1.

[0058] The example which used paper for the example 5 support base-material layer (C) was carried out with the next composition.

Polyethylene-oxide bridge formation object 50 weight sections (Sumitomo Seika Chemicals AKUA coke)

Cation nature component Leo Rex 30 weight sections (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku quarternary-ammonium-salt content cation nature polymer)

Acrylic emulsion (80nm of particle diameters, 19% solution) 79 weight sections (a cation nature soap free emulsion, Japan Synthetic Rubber make)

benzotriazol system ultraviolet ray absorbent 1 weight section Methanol the solution which consists of the 300 weight sections was infiltrated into the amount of eyes of 85g, and thickness [ of 188 micrometers ] unsettled paper, and this processing paper was heated at 100 degrees C after hot air drying for 3 minutes at 80 degrees C -- sticking-by-pressure roll (linear pressure 5 kg/cm) thermocompression bonding was carried out, and the water-color-ink print sheet was obtained The paper thickness after processing was 100g in 188 micrometers and the amount of eyes. An evaluation result is shown in Table 1.

[0059] The example which used the nonwoven fabric for the example 6 support base-material layer (C) is shown below.

Polyether polyol 50 weight sections (made in 3 \*\* Chemicals, mel pole molecular weight 80,000)

Cation nature component Leo Rex 30 weight sections (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku quarternary-ammonium-salt content cation nature polymer)

Alumina sol (20% solution) 75 weight sections (10x20nm of cation nature particle particle diameters, product made from the Nissan chemistry)

The 3x4mm pellet was obtained for the raw material which consists of the above-mentioned composition with the vent formula 2 shaft kneading machine (cylinder 140degree C, dice 120degree C). The above-mentioned pellet was extruded using 40mm extruder (cylinder 150degree C) on the polyester system nonwoven fabric with an amount [ of eyes / of 60g ], and a thickness of 120 micrometers, and the nonwoven fabric sheet for water-color-ink printing was obtained after pressure treatment after cooling solidification with the chilled roll cooled at 5 degrees C with the heating sticking-by-pressure roll (100 degrees C) of linear pressure 10 kg/cm. It was 73g in the sheet thickness of 115 micrometers after processing, and the amount of eyes. An evaluation result is shown in Table 1.

[0060] The example of comparison 1 ink acceptance layer (A) obtained the sheet for water-color-ink printing from the component which does not contain a cation nature component like the example 1 except the bird clapper. The shelf life of this sheet for water-color-ink printing, printing nature, water resistance, and transparency (Hayes) were shown in Table 1.

[0061] The example of comparison 2 ink acceptance layer (A) obtained the sheet for water-color-ink printing like the example 1 except being the constituent which comes to carry out 2 weight sections combination of the porosity particle silica gel (particle size of 1.8 micrometers) to the component 100 weight section containing 40 mol degree % of 40 % of the weight of ethylene vinylacetate copolymers and 60 % of the weight of polyethylene-oxide bridge formation objects of % and saponification of 96 mols of ethylene contents. The shelf life of this sheet for water-color-ink printing, printing nature, and water resistance were shown in Table 1.

[0062] The sheet for water-color-ink printing of examples 1, 2, 3, and 4 excels [ layer / (A) / water-color-ink acceptance ] the sheet for water-color-ink printing of the examples 1 and 2 of comparison which do not contain a cation nature component in shelf life, water resistance, printing nature, etc. so that clearly from Table 1.

[0063]

[Effect of the Invention] When printing or a picture is printed for example, with an aquosity ink jet printer etc., the sheet for water-color-ink printing concerning this invention has the printing nature and printing nature which ink spreads with time, and a bird clapper does not have the profile sections, such as printing and a picture, indistinctly, and were extremely excellent with moisture absorption etc., even if it saves printed matter for a long period of time. And since water resistance, glossiness, transparency, gestalt stability, etc. are extremely excellent, it can be suitably used, for example as a sheet for over head projectors (OHP).

---

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10071763 A

(43) Date of publication of application: 17 . 03 . 98

(51) Int. Cl

**B41M 5/00**  
**B32B 27/00**  
**B41J 2/01**  
**C08J 5/18**  
**C08L 23/26**  
**C08L 29/04**  
**C08L101/00**

(21) Application number: 09147243

(71) Applicant: GUNZE LTD

(22) Date of filing: 20 . 05 . 97

(72) Inventor: KUME YOSHIMASA  
SASAKI KUNIYAKI

(30) Priority: 24 . 05 . 96 JP 08153471

(54) SHEET FOR WATER BASE INK PRINTING

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a sheet for water base ink printing in which stain of water base ink is not caused even when the sheet for water base ink is preserved for a long period after printing or printing an image or the like with water base ink by using an ink-jet printer.

single-layer sheet comprises a composition in which 1-100 pts.wt. cationic component is blended with 100 pts.wt. component comprising 5-100wt% water absorbent resin and 95-0wt% saponified ethylene-vinyl acetate copolymer. Or, the sheet for water base ink printing is formed of a laminated constitution in which an outer layer on one side or both sides comprises the water base ink receptive layer (A).

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

**SOLUTION:** The water base ink receptive layer (A) of a

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-71763

(43)公開日 平成10年(1998)3月17日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 M 5/00			B 41 M 5/00	B
B 32 B 27/00			B 32 B 27/00	F
B 41 J 2/01			C 08 J 5/18	C E R
C 08 J 5/18	C E R		C 08 L 23/26	
C 08 L 23/26			29/04	

審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-147243	(71)出願人	000001339 グンゼ株式会社 京都府綾部市青野町膳所1番地
(22)出願日	平成9年(1997)5月20日	(72)発明者	糸 義正 滋賀県守山市森河原町163番地 グンゼ株式会社滋賀研究所内
(31)優先権主張番号	特願平8-153471	(72)発明者	佐々木 邦晃 滋賀県守山市森河原町163番地 グンゼ株式会社滋賀研究所内
(32)優先日	平8(1996)5月24日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 水性インク印刷用シート

(57)【要約】

【課題】 インクジェットプリンター等を用いて水性インクで印字あるいは画像等を印刷した後、該水性インク印刷用シートを長期間保存しても、水性インクの滲みがない水性インク印刷用シートを提供する。

【解決手段】 吸水性樹脂5～100重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物95～0重量%とからなる成分100重量部に対してカチオン性成分を1～100重量部を配合してなる組成物からなるインク受容層

(A)を有する単層シートおよび一方又は両方の外層が水性インク受容層(A)である積層構成の水性インク印刷用シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸水性樹脂単独成分、または吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物とからなる成分の100重量部に対してカチオン性成分を1~100重量部配合してなる組成物からなる水性インク印刷用シート。

【請求項2】 吸水性樹脂5~100重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物95~0重量%とからなる成分100重量部に対してカチオン性成分を1~100重量部配合してなる組成物からなる水性インク受容層

(A)を少なくとも一方の外層とする多層構成である水性インク印刷用シート。

【請求項3】 水性インク受容層(A)、接着性樹脂からなる接着層(B)および支持基材層(C)を備えてなる多層構成である請求項2に記載の水性インク印刷用シート。

【請求項4】 (A)/(B)の2層、もしくは(A)/(B)/(A)、(A)/(B)/(C)の3層、

(A)/(B)/(C)/(B)/(A)の5層を有する多層構成である請求項2、3に記載の水性インク印刷用シート。

【請求項5】 支持基材層(C)が、プラスチックス、紙、不織布の1種からなる請求項2、3に記載の水性インク印刷用シート。

【請求項6】 支持基材層(C)がプラスチックからなりコロナ放電処理された濡れ張力が、40dyn/cm以上である(A)/(C)の2層もしくは(A)/(C)/(A)の3層を有する多層構成である請求項2、3、4に記載の水性インク印刷用シート。

【請求項7】 カチオン性成分が、第2級アンモニウム塩、第3級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩、第2級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤、第3級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤、第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤、アミン型又はアミン塩型カチオン界面活性剤、正電荷を有する微粒子並びにカチオン性を有するポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種であるで請求項1~6のいずれかに記載の水性インク印刷用シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インク印刷用シートに関する。更に詳しくは、インクジェットプリンター、ペンプロッター等で水性インクを印刷したシートを長期間保存しても、インクが滲まなく、また、耐水性に優れる水性インク印刷用シートの提供に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、例えばインクジェットプリンター等を用いて水性インクで印字や画像等を印刷し定着せしめ、例えばオーバーヘッドプロジェクター(OHP)等に用いられる水性インク印刷用シートとしては、

種々のプラスチックからなるシートが使用されている。斯かる水性インク印刷用シートとしては、例えばポリエスチル系フィルム又はシートの表面に水溶性ポリマーをコーティングしてなる水性インク印刷用コーティングシート(フィルムも含む)等が知られている。

【0003】また、例えばポリエスチル系重合体等の基材層等の少なくとも1方面に、接着層を介して、例えば吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるインク受容層を溶融押出して積層した水性インク印刷用積層シート等も知られている。

【0004】しかしながら、ポリエスチル系シート等の表面に水溶性ポリマーをコーティングしてなる水性インク印刷用コーティングシートは、表面がべつつき易く保存や取扱い性に問題があり、また水性インクの密着性、定着性が不十分であり、水を含んで膨潤するとインクが滲み易い傾向がある。更に、コーティングで形成された膜の強度が吸水により弱くなる等の耐水性が劣る傾向があった。

【0005】一方、インク受容層を溶融押出し積層した水性インク印刷用積層シートは、吸湿する傾向があり、印字或は画像等が印刷されたシート等を長期間保存すると、経時的にインクが滲み出し印字或は画像等の輪郭がぼやける傾向がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような状況に鑑みなされたものである。本発明の目的は表面べつつき等がなく取扱い易く、耐水性、印刷性、定着性に優れ、しかも、印字或は画像等を印刷したシート等が長期間保存されても、水性インクの滲みがない、強度が強いインク受容層を有する水性インク印刷用シートを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、一般的に、インクジェットプリンター等に使用される水性インクに配合されている染料(顔料)等が、アニオン性であることに着目し、鋭意検討を重ねてきた。その結果、インク受容層(A)にカチオン性成分を配合することによって、水性インクに含まれている染料等は、インク受容層(A)に吸着されて、固着され、受容層中で移行することが抑られる。従ってインクの滲み等を防止できることが見出され、本発明が完成するに至った。

【0008】本発明の特徴は、吸水性樹脂単独成分、または、吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物とからなる成分の100重量部に対してカチオン性成分を1~100重量部配合してなる組成物からなる水性インク印刷用シート又は前記組成物から成るインク受容層(A)を少なくとも一方の外層とする多層構成の水性インク印刷用シートを提供することにある。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明に係る吸水性樹脂として

は、従来公知のものをいずれも使用できる。例えばポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体、架橋ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体、ポリアルキレンオキシド化合物又はその誘導体とイソシアナート系化合物との反応生成物、ポリアクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等を挙げることができる。また、本発明では、これらを1種単独で又は2種以上混合して使用してもよい。これら吸水性樹脂中では、ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体、架橋ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体、ポリアルキレンオキシド化合物又はその誘導体とイソシアナート系化合物との反応生成物並びにこれらの混合物が好適に使用できる。

【0010】ポリアルキレンオキシド化合物としては、例えばエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加重合して得られるポリアルキレンオキシド化合物が挙げられる。ポリアルキレンオキシド誘導体としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール等の多価アルコールにエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加重合して得られるポリアルキレンオキシド誘導体が挙げられる。これらポリアルキレンオキシド化合物又はその誘導体の分子量は、特に限定されるものではないが、通常2万以上が望ましい。

【0011】架橋ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体としては、上記ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体に電子線を10~20Mrad照射したものや、上記ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体を、従来公知の架橋剤（例えば、ジフェニルメタンイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート）を用いて架橋したもの等を挙げができる。

【0012】ポリアルキレンオキシド化合物又はその誘導体と反応するイソシアナート系化合物としては、分子内にイソニトリル基（-N=C=O）を少なくとも1個有するものである限り従来公知のものを広く使用できる。例えばn-プロピルイソシアナート、n-ヘキシリソシアナート、シクロヘキシリソシアナート、フェニルイソシアナート、ヘキサンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等が挙げられる。

【0013】本発明に係るエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物としては、特に制限はなく従来公知のものが使用できるが、エチレン含有量が20~60モル%、けん化度96モル%以上のものが好適に使用できる。エチレン含有量が20モル%未満であると、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の融点が高くなり、水性インク印刷用シートのインク受容層の形成が困難になる傾向があり、エチレン含有量が60モル%を超えると水性インク吸収性が低下する傾向がある。また、けん化度が96モル%未満であると水性インク吸収性が低下する傾向がある。

【0014】本発明に係るインク受容層（A）を形成す

る吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物とからなる成分は、吸水性樹脂が5~100重量%、好ましくは30~90重量%、より好ましくは60~80重量%が例示できる。吸水性樹脂の成分が5重量%未満であると、吸水速度が遅く、印刷直後の印刷インクが水で拭くだけで容易に除去され、また吸収乾燥された後でも擦ると容易に剥離し水性インクの定着性、密着性が低下する傾向があり、好ましくない。

【0015】一般的に、水性インクに含まれる染料など10はアニオン性を示すものが殆どである。従って、本発明に係るインク受容層（A）としては、アニオン性染料を吸着するカチオン性成分を、上記記載の吸水性樹脂の単独成分、または吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物からなる成分に配合し、印刷された場合、水性インクを吸着し定着させるものが好ましい。斯かるカチオン性成分としては、第2級アンモニウム塩、第3級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩、第2級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤、第3級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤、第4級アンモニウム塩型20カチオン界面活性剤 アミン型もしくはアミン塩型カチオン界面活性剤、正電荷を有する微粒子並びにカチオン性を有するポリマーからなる群より選ばれた少なくとも1種を挙げができる。

【0016】具体的には、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、モノアルキルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、オクチルシクロヘキシリジメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、ステアリルアミン塩酸塩、正電荷を有するアルミニウム又はアルミゾル、ポリアクリルアミドのカチオン変性物、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンアクリロニトリル付加物、ポリエチレンイミンアクリラミド付加物、ポリアミドエビクロヒドリン反応物、ポリアミドエビクロヒドリン樹脂、ポリビニルピリジニウムハライド、ポリビニルアルキルアンモニウムハライド、ポリビニルベンジルアルキルアンモニウム並びに4級アンモニウム塩を分子構造中に有するポリマー等からなる群より選ばれる少なくとも1種を例示できる。

【0017】この際、カチオン性成分の配合量は、吸水性樹脂単独成分100重量部、または、吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物からなる成分100重量部に対して1~100重量部、好ましくは5~80重量部、より好ましくは10~60重量部配合する。カチオン性成分の配合量が1重量部未満では、水性インクを吸着しインク染料を受容層（A）内に固着せしめインク滲みを防止できない傾向があり、100重量部を超えると、水性インクの吸水性、印字或は印刷適性が劣る傾向があり、好ましくない。

【0018】本発明に係る水性インク印刷用シートが、

(A) / (B) / (C) もしくは (A) / (B) / (C) / (B) / (A) 等の積層シートである場合、支持基材層 (C) がプラスチックス樹脂である場合は、熱可塑性であるかぎり特に制限はなく、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、環状オレフィン系共重合体、ポリカーボネート系樹脂を挙げることができる。中でもポリエステル系樹脂が、透明性、剛性等が優れており特に好みしい。この際、例えば支持基材層 (C) の表面がコロナ放電等により表面処理され、濡れ張力が 40 dyne/cm 以上の場合、処理面が (A) 層と接するように積層する (A) / (C) 、 (A) / (C) / (A) 構成でもよい。

【0019】ポリエステル系樹脂としては、ジカルボン酸成分とジオール成分とが重縮合して合成されるポリエステル系樹脂が広く使用できる。ここでジカルボン酸成分为、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸等やこれらの混合物が挙げられ、具体的には脂肪族ジカルボン酸として、炭素数 2 ~ 20 のアジピン酸、セバシン酸、ドデカンカルボン酸等が、芳香族ジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が、脂環式ジカルボン酸として、シクロヘキサンジカルボン酸等がそれぞれ例示される。ジオール成分为、脂肪族グリコール、脂環式グリコール等やこれらの混合物が挙げられ、具体的には、脂肪族グリコールとしてエチレングリコール、ジエチレングルコール、1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカジオール等が、脂環式グリコールとしては 1, 4-シクロヘキサンジオール等がそれぞれ例示される。

【0020】ポリオレフィン系樹脂としては、オレフィン類の単独重合体、共重合体、オレフィン類とオレイン類以外の他のモノマー、例えばビニル系モノマー等との共重合体及びこれらの混合物等を例示できる。具体的には、低密度から高密度に亘る各種密度のポリエチレン（線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンを含む）、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-ブロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ブロピレン-ブテン共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、変性ポリオレフィン系樹脂等を例示できる。

【0021】ポリアミド系樹脂としては、脂肪族系ポリアミド樹脂、芳香族系ポリアミド樹脂、非晶質系ポリアミド樹脂等を例示できる。脂肪族系ポリアミド樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、具体的にはナイロン 6 、ナイロン 66 、ナイロン 610 、ナイロン 12 等のポリアミド、ナイロン 6-66 共重合体、ナイロン 6-610 共重合体等を例示できる。芳香族系ポリアミド樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、具体

的にはメタキシリレンジアミンとアジピン酸とから合成されたポリメタキシリレンジアミド等のメタもしくはパラキシリレンジアミンと炭素数 4 ~ 12 程度のジカルボン酸とから重縮合されたポリキシリレン系重合体等を例示できる。非晶質系ポリアミド樹脂は、結晶性がないものか又は結晶性が乏しいものを総称する概念であり、従来公知の物を広く使用できる。斯かる非晶質系ポリアミド樹脂としては、一般的には主鎖及び/又は側鎖等に芳香族環を有する半芳香族系ポリアミド樹脂を例示でき、具体的にはテレフタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸とヘキサメチレンジアミン等のジアミンとの共重合体、三元共重合体等を例示できる。

【0022】ポリスチレン系樹脂としては、例えばスチレン系モノマーの単独重合体、スチレンを主成分とした 2 成分系、3 成分系共重合体及びこれらに他の成分を配合した混合物等を例示できる。具体的には、スチレンモノマーの単独重合体、合成ゴムを配合または共重合したポリスチレン、例えばスチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン、アクリロニトリル及びブタジエンの 3 成分共重合体 (ABS 樹脂) 、スチレン誘導体の重合体、例えばメチルスチレン重合体、α-メチルスチレン重合体、ジクロリルスチレン重合体及びこれらの混合物を例示できる。

【0023】また、本発明で用いることができる環状オレフィン系共重合体とは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン等の α-オレフィンと少なくとも 1 種の環状オレフィンとの共重合体を例示できる。具体的な環状ポリオレフィンとしてはビシクロ

【2.2.1】ヘプトジエン誘導体、テトラシクロ-3-ードデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ-5-ードコセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ペンタデセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エコイセン誘導体およびノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体等を挙げることができる。

【0024】また、ポリカーボネート系樹脂としては、特に制限されないが、ビスフェノール A から界面重合法、エステル交換法、ビリジン法等によって製造されるもの、ビスフェノール A とジカルボン酸誘導体、例えばテレ (イソ) フタール酸ジクロリド等との共重合により得られるポリエステルカーボネート、ビスフェノール A の誘導体、例えばテトラメチルビスフェノール A 等の重合により得られるものを例示できる。

【0025】更に支持基材層 (C) としては、プラスチックス以外に紙（和紙、コート紙、中性紙）、紙と適宜なプラスチックスからなるフィルムをラミネートしたシート類、紙に樹脂成分を含浸させてなるシート、或いは合成繊維や天然繊維を素材とする不織布等の繊維素材か

らなる基材も好ましいものと言える。

【0026】不織布は、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂又はポリエステル系樹脂、ポリアミド系熱可塑性樹脂、及びこれらを複合した熱可塑性樹脂等を溶融紡糸してなる樹脂（繊維）状物質を公知の製法（ペインダー接着法、機械絡合法、ヒートボンド法、スパンボンド法、メルトプロ一法、水流絡合法）で目付量を数g/m<sup>2</sup>～数百g/m<sup>2</sup>に繊維状に加工したもののや天然繊維からなる布地、合成繊維と天然繊維（絹、綿、羊毛等）の複合物等を例示できるが特に限定されるものでない。

【0027】本発明に係る水性インク印刷用シートが単層または積層シートの場合、一方又は両方の外層と成る（A）層は、吸水性樹脂5～100重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物95～0重量%とからなる成分の100重量部に対してカチオン性成分を1～100重量部配合してなる組成物からなる層である。この際、斯かる組成物の（A）層から成る単層の水性インク印刷用シートの厚さは2～150μmを好ましいものとして例示できる。また、2層構成が、例えば（A）／（B）の場合、3～250μm、3層構成、例えば（A）／（B）／（A）もしくは（A）／（B）／（C）の場合、5～750μm、5層構成の場合、例えば（A）／（B）／（C）／（B）／（A）の場合、8～1100μmを好ましいものとして例示できる。更に、表面が、例えばコロナ放電処理された（C）層と（A）層からなる、例えば（A）／（C）の2層構成である場合、4～650μmを、（A）／（C）／（A）の3層構成の場合、6～800μmを例示できる。

【0028】本発明に係る水性インク印刷用シートが積層シートである場合、（B）層を構成する接着性樹脂としては、前記支持基材層（C）に用いる重合体として例示したポリオレフィン系樹脂と同様なポリオレフィン系樹脂に、例えばマレイン酸、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸及び／又はこれらのエステル、酸無水物、金属塩等やこれらの誘導体を共重合、例えばグラフト共重合した変性重合体からなる接着性樹脂を代表的な物として例示できる。

【0029】上記以外の接着性樹脂としては、上記の変性重合体と他の成分、例えば他のオレフィン系樹脂との混合物、アイオノマー樹脂、エチレン-エチルアクリレート樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物等を挙げができるが、これ等のみに限定されず、従来公知のホットメルト系接着剤、変性エポキシ樹脂、水系ウレタン樹脂、紫外線硬化型樹脂、反応性ポリオレフィン系オリゴマー等と水系ポリエステルエマルジョン、水系アクリルエマルジョン、水系ポリウレタンエマルジョン等の公知のアンカーコート剤も例示できる。本発明では、これらを単独で又は少なくとも2種混合して使用できる。この際、

（B）層が表面にあらわれる積層構成の場合、特に制限はないが、ブロッキングが発生しにくい接着性樹脂を使用することが望ましい。

【0030】本発明に係る（A）層を形成する吸水性樹脂単独成分に、または吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物とからなる成分に、カチオン性成分を配合した組成物の調製方法は、特に制限なく、従来のポリオレフィン系組成物の調製に用いられる方法で行なえばよい。具体的には、例えばリボンプレンダー、ヘンセルミキサー、タンブラー等を用いてブレンドする方法、ニーダー、バンバリミキサー、ロール等を用いて混練する方法、1軸または2軸押出機でストランド状に押し出し切断機等により適宜の長さに切断してペレットを製造する方法等が例示できるが特に制限はない。

【0031】本発明に係る（A）層、（B）層及び（C）層には、その特性（例えば、印刷性、透明性、印字、画像の滲み防止性等）を阻害しない範囲内で、必要に応じて各種の添加剤、充填剤、その他の熱可塑性樹脂等を配合してもよい。例えば、添加剤として耐熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、抗菌剤、耐水化剤、紫外線防止剤等を、充填剤として炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、タルク、シリカ等を例示できる。その他の熱可塑性樹脂としては、例えばアイオノマー、熱可塑性エラストマー等例示できるが、特に制限はなく、配合しなくとも差支えない。

【0032】本発明に係る水性インク印刷用シートの好ましい態様は、上記した吸水性樹脂単独成分に、または吸水性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物からなる成分に、カチオン性成分を配合してなる組成物からなるインク受容層（A）の単層シート、前記インク受容層（A）と接着性樹脂からなる接着層（B）の少なくとも2層から構成される（A）／（B）の積層シート、または（A）をスキン層、（B）をコア層として構成される（A）／（B）／（A）の積層シート、或は、吸水性樹脂5～100重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物95～0重量%とからなる成分の100重量部に対してカチオン性成分を1～100重量部配合してなる組成物から形成されるインク受容層（A）と、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、環状ポリオレフィン系共重合体又はポリカーボネート系樹脂のいずれかから形成される支持基材層（C）とが、接着性樹脂からなる接着層（B）を介して少なくとも3層から構成される（A）／（B）／（C）の積層シートまたは（A）／（B）／（C）／（A）／（B）／（C）、（A）／（B）／（C）／（B）／（C）等の5層構成の積層シートを例示できる。

【0033】また、（C）層の表面が、例えばコロナ放電処理され濡れ張力が40dyn/cm以上である場

合、(B)層を介さず、(C)層の処理面側に(A)層を積層してなる(A)／(C)の2層構成、又(C)層の両面がコロナ放電され濡れ張力が40dyn/cm以上である(A)／(C)／(A)の3層構成の積層シート等を例示できる。この際、(B)層を介して積層してもよいのは勿論である。この際、濡れ張力が40dyn/cm未満であると、(C)層と(A)層との接着強度が低下する傾向があり好ましくない。

【0034】本発明に係る単層及び少なくとも一方表面を形成するインク受容層(A)を有するシートが、一般的に広く使用されているアニオン性の染料を含有する水性インクで印刷されると、アニオン性のインク染料(顔料)が、インク受容層(A)に配合されているカチオン性成分と結合し、染料はイオン性を消失し、高分子量の着色体からなる印刷層がシート上に形成される。該印刷層は高分子量の着色体であるので、印刷層中を移行しにくい傾向があり、従って、インク着色体の滲みが抑えられる傾向になり、インクの滲みが防止できると推察される。

【0035】本発明に係る水性インク印刷用シートは、必要ならば、透明性、カール防止性、インク滲み防止性等を阻害しない範囲内で、(B)及び/又は(C)の表面、あるいは、(A)と(B)及び/又は(A)と(C)の層間に1種以上の樹脂からなる適宜な層を積層してもよい。適宜な層を構成する樹脂としては、特に制限はないが(A)、(B)及び(C)のいずれかと同種の樹脂又は異種の樹脂でもよい。この際、異種の樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物及び吸水性を有する本発明と異なる樹脂、例えばエチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール系樹脂、シリコーン系樹脂等を好ましいものとして例示できるが、これら以外のものであって、透明性、インク滲み防止性及びその他の特性を阻害しない物であればよく、特に制限はない。

【0036】本発明に係る水性インク印刷用シートが積層構成である場合、少なくとも(A)、(B)及び(C)からなる水性インク印刷用シートの積層方法としては、例えば(A)／(B)／(C)となるように共押出して積層する共押出法、(A)又は(C)の表面に(B)を押し出し製膜するか、(B)の表面に(A)又は(C)を押し出し製膜して、例えば(A)／(B)／(C)となるように積層する押出ラミネート法、あるいは、(A)、(B)、(C)を接着剤を介して(A)／(B)／(C)となるように積層するドライラミネート法及び(A)、(B)、(C)を別々に製膜し(A)／(B)／(C)となるように熱圧着して積層する熱圧着法、もしくは(C)または(B)の少なくとも1方表面に(A)をコーティングする方法等が例示でき、特に制限はない。

【0037】更に、少なくとも(A)及び(B)からな

る水性インク印刷用シートにおいては、積層方法として、前記と同様な方法で積層する共押出法、ドライラミネート法、熱圧着法、コーティング方法等を例示でき、特に制限はない。一方、(A)／(C)或は(A)／(C)／(A)等の如く(B)層を層間に介在させない積層シートの積層方法としては、(C)層の少なくとも一面を、前記の(C)層の製膜工程中で製膜と同時にしくは製膜後別工程で、例えばコロナ放電処理機を用いて表面処理(表面濡れ張力40dyn/cm以上)をおこない、該処理面に(A)層と接するように、例えば(A)／(C)、(A)／(C)／(A)となるように熱圧着して積層する方法、コーティング方法等を例示でき特に制限はない。

【0038】本発明に係る水性インク印刷用シートの製法は、溶融積層できるTダイ法によって行う共押出法で製膜するのが好ましいが、特に限定されない。具体的には、先ず、吸水性樹脂5～100重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物95～0重量%からなる成分の100重量部に対してカチオン性成分を1～100重量部を配合してなる組成物を、バレル温度170～210℃、ダイ温度160～200℃に設定した、例えば30mmφの2軸押出機で溶融混練しストランド状に押出し、空冷あるいは水冷した後、切断し、インク受容層(A)を形成する、粒径3mm、長さ4mmのペレットを造粒製造する。

【0039】水性インク受容層(A)からなる単層シートの場合は、上記ペレットを用いて通常のTダイ法で形成すればよく、特に制限はない。支持基材層(C)を有する積層シートの場合は、共押出用Tダイを共有連結した少なくとも独立した3台の押出機の各ホッパーに、前記インク受容層(A)を形成するペレット、支持基材層(C)を形成する、例えばポリエステル系樹脂、接着層(B)を形成する接着性樹脂を投入する。投入された各樹脂(ペレットが好ましい)は、特に制限されないが、170～270℃に加熱された押出機で溶融押出され、冷却ロール、水中又は空冷で冷却固化され、例えば(A)／(B)／(C)構成の水性インク印刷用シートが成形される。更に、他の構成としては、独立した5台の押出機を用いて同様にして(A)／(B)／(C)／(B)／(A)又は(A)／(B)／(A)／(B)／(C)、(A)／(B)／(C)／(B)／(C)等の5層構成の水性インク印刷用シートを成形すればよい。更に、例えば(A)／(B)構成のものや、(A)／(B)／(A)の3層構成のものも、前記と同様にして成形すればよい。

【0040】別の製法としては、例えば共押出用Tダイを共有連結した独立した2台の押出機の各ホッパーに、前記インク受容層(A)を形成するペレット、接着層(B)を形成する接着性樹脂を投入し、特に制限されないが、170～210℃に加熱された押出機で溶融押出

され、冷却ロール、水中又は空冷で冷却固化され、例えば(A)／(B)構成の水性インク印刷用シートを成形する。更に、別の工程で、支持基材層(C)を成形する、例えばポリエスチル系樹脂を用い通常のTダイ法で単層のポリエスチル系樹脂からなるシートを成形する。次いで、前記の(A)／(B)積層シートと、支持基材層(C)、例えばポリエスチル系樹脂からなるシートとを用いて、(A)／(B)／(C)となるように熱圧着法で成形してもよく、このことについて特に制限はない。

【0041】本発明に係る水性インク印刷用シートは、単層シートであろうと積層シートであろうと、前記の水性インク印刷用シートを必要に応じて、延伸してもよく特に制限はない。延伸方法としては、前記の製膜に引き続き連続して2軸に延伸できる逐次2軸延伸法が例示できるが、特に制限はなく、1軸延伸、同時2軸延伸等でもよい。また、別工程で延伸してもよい。延伸条件は、特に限定されないが、縦延伸は、加熱された遅駆動ロール(前)と加熱された速駆動ロール(後)の回転速度比によって、縦方向に表面温度50～120℃、延伸倍率1.5～5.0倍延伸する条件を、横延伸は、テンターを用いてシートの両端をクリップで把持して、横方向にテンター内雰囲気温度60～150℃、延伸倍率3.0～5.0倍延伸する条件をそれぞれ例示できる。これ以外にも、環状ダイスを用いてチューブ状フィルムを製膜しチューブ延伸法で1軸または2軸に延伸してもよい。

【0042】また、本発明に係る水性インク印刷用シートは、必要ならば、延伸に引き続き熱固定してもよい。熱固定する方法は、一般には、テンターの後室で、横延伸に統いて、延伸温度より高い温度で、幅方向に数% (0.5～2%) 弛緩しながら、1.0～2.0秒程度熱固定する方法を例示できるが、特に制限はない。

【0043】本発明に係る水性インク印刷用シートの総厚さとしては、2～1100μm程度を例示できる。2μm未満では機械的強度が低下する傾向があり、1100μmを越えると剛直になりすぎ、透明性等が低下する傾向がある。

【0044】本発明に係る水性インク印刷用シートが、吸水性樹脂を5～100重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を95～0重量%からなる成分100重量部に対してカチオン性成分を1～100重量部配合してなる組成物からなるインク受容層(A)の単層シートの場合は、2～150μm程度を例示できる。

【0045】また水性インク印刷用シートが、インク受容層(A)と接着性樹脂からなる接着層(B)とからなる、例えば(A)／(B)、またはインク受容層(A)と表面処理(コロナ放電処理)が施され、濡れ張力40dyN/cm以上の支持基材層(C)とからなる(A)／(C)の2層構成の場合、特に制限はないが、総厚さが3～250μm程度であり、インク受容層(A)の厚

さは2～150μm、接着層(B)の厚さは1～150μm、また支持基材層(C)の厚さは2～500μmを例示できる。インク受容層(A)の厚さが2μm未満では水性インクの吸収性が低下する傾向が、150μmを超えると透明性が悪化する傾向がある。

【0046】更に、インク受容層(A)と接着層(B)とからなる、例えば(A)／(B)／(A)或は、インク受容層(A)並びに接着層(B)及び、例えばポリエスチル系樹脂を支持基材層(C)とからなる、例えば(A)／(B)／(C)の3層構成、或は(A)／(B)／(C)／(B)／(A)等の5層構成の場合、インク受容層(A)の厚さは、特に制限はないが、2～150μmを例示でき、2μm未満では水性インクの吸収性が、150μmを超えると透明性が悪くなる傾向がある。接着層(B)は、例えば、高度に変性された変性ポリオレフィン系樹脂からなる接着層であり、(A)と(A)もしくは(A)と(C)とを強固に接着できる程度であればよく、特に制限はないが150μm以下、好みしくは1～150μmを例示できる。

【0047】また、受容層(A)と表面処理(例えば、コロナ放電処理)が施されれば濡れ張力が40dyN/cm以上である支持基材層(C)とからなる、例えば(A)／(C)／(A)の3層構成、或は(A)／(C)／(A)／(C)／(A)等の5層構成の場合、受容層(A)の厚さは、特に制限はないが、2～150μmを例示でき、2μm未満では水性インクの吸収性が、150μmを超えると透明性が悪くなりインク吸収性能から経済的ではない。

【0048】支持基材層(C)の厚さは、特に制限はないが、2～500μmを例示できる。2μm未満では機械的強度が不足する傾向があり、500μmを超えるとシートが剛直になると共に透明性が低下する傾向があり、例えばOHP等のシートとして使用し難くなる傾向がある。この際、水性インク印刷用シートの総厚さは、特に制限はないが、3層構成の場合5～750μm、5層構成の場合、8～1100μm程度を例示できる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳しく説明する。但し、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。なお、本発明の下記実施例における各検査項目は下記の方法により行った。

【0050】【保存性】：水性インク印刷用シートに、水性インクBJプリンター〔キャノン(株)製BJC-600J〕を用いて水性インクで印字を施し40℃、90%RHに設定された恒温恒湿器に5日間放置した後、インクの滲み程度を目視評価する。◎…滲みが全く無い、○…滲みがほとんど無い、△…滲みが容易に認められる、×…滲みが多く認められる。

【印刷性】：水性インク印刷用シートに、水性インクBJプリンター〔キャノン(株)製BJC-600J〕を

用いて水性インクで印字を施し印刷性を目視評価する。  
◎…非常に優れている、○…優れている、×…非常に劣る。

【耐水性】：水性インク印刷用シートに、水性インクBJプリンター〔キャノン(株)製BJC-600J〕を用いて水性インクで印字し、水に24時間浸漬後のインク滲み或はインクの脱落の程度を目視評価する。◎…インクの滲み、脱落が全くない。○…インクの滲み、脱落がほとんどない。△…インキの滲み、脱落が容易に認められる。×…インクの滲み、脱落が多く認められる。

【透明性】：ASTM D 882に準じて、日本電色工業(株)製デジタルヘイズメーターNDH 2Dにより測定したヘイズ(%)で評価した。

#### 【0051】実施例1

水性インク受容層(A)を構成する原料として、ポリエチレンオキサイド架橋体を60重量%と、エチレン含有量40モル%、けん化度96モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を40重量%とを混合してなる成分の100重量部に対して塩化ベンジルトリメチルアンモニウム40重量部を配合してなる組成物を、バレル温度180℃、ダイ温度170℃の30mmφの2軸押出機に供給しストランド状に押出して得たペレットを用いた。

【0052】上記で得たペレットをインク受容層

\* (A)、ポリエチレン系樹脂をマレイン酸で変性してなる接着性樹脂を接着層(B)に用いた。2層共押出用Tダイスに連結された独立した2台の押出機の1台に(A)となる前記ペレットを、他の1台に接着層(B)となるマレイン酸で変性されたポリエチレン系樹脂を各々供給し、溶融共押出により溶融積層した後、冷却ロールで急冷して、厚さ25μm [(A)/(B)=20/5]の(A)/(B)構成の2層シートを得た。一方、別工程で、固有粘度0.78d1/gの非晶質直鎖状ポリエチレンテレフタレートを、シリンドー温度270℃、ダイス温度260℃に加熱された通常のTダイを装着した押出機で溶融押出して冷却ロールで急冷し、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートから成る支持基材層の単層シート(C)を得た。

【0053】上記で得た、(A)/(B)構成の2層シートと支持基材層を構成する単層シート(C)とを用いて(A)/(B)/(C)=20/5/100=125μmの構成になるように、ロール温度100℃、圧力10kgf/cm<sup>2</sup>の条件で熱圧着して、水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの耐保存性、印刷性、耐水性、透明性(ヘイズ)を表1に示した。

#### 【0054】

【表1】

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	比較 例1	比較 例2
保存性	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	×
印刷性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性	○	○	○	○	○	○	×	×
ヘイズ(%)	3.9	3.7	4.0	4.2	-	-	4.5	4.3

#### 【0055】実施例2

水性インク受容層(A)が、ポリエチレンオキサイド架橋体60重量%と、エチレン含有量40モル%、けん化度96モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を40重量%とを混合してなる成分の100重量部に対してカチオン性成分としてレオレックスAS(第一工業製薬(株)製の4級アンモニウム塩を分子構造中に有するポリマーの商品名)を40重量部配合してなる組成物であること以外は、実施例1と同様にして水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの保存性、印刷性、耐水性、透明性(ヘイズ)を表1に示した。

#### 【0056】実施例3

独立した5台の押出機に5層共押出用Tダイを連結し、2台の押出機には実施例1で得たインク受容層(A)を形成するペレット、他の2台の押出機に接着層(B)を形成するポリエチレン系樹脂をマレイン酸で変性した接着性樹脂を、他の1台に支持基材層(C)を形成するエ

チレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を各々供給し、押出機のシリンドー温度210℃、ダイ温度200℃に加熱し溶融共押出し溶融積層した。次いで冷却ロールで急冷し、厚さが(A)/(B)/(C)/(B)/(A)=10/3/100/3/10=126μmの5層構成の水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの保存性、印刷性、耐水性、透明性(ヘイズ)を表1に示した。

#### 【0057】実施例4

水性インク受容層(A)として、実施例1で得られたペレットを用い、通常のTダイ法(シリンドー温度210℃、ダイ温度200℃)で製膜して得られる厚さ20μmのシートを用いた。支持基材層(C)として、密度0.90g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレイト(230℃)1.0g/10分のポリプロピレン系樹脂を通常のTダイ法で溶融押出し、巻取り機前に設置されているコロナ放電処理機(25Wh/m<sup>2</sup>)で処理してなる厚さ70μmのシートを用いた。前記(A)と(C)とが、

(A) / (C) となるように重ね合わせ、熱圧着 (90 °C, 12 kgf/cm<sup>2</sup>) し、2層からなる水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの保存性、印刷性、耐水性、透明性 (ヘイズ) を表1に示し \*

ポリエチレンオキサイド架橋体 (住友精化製 アクアコーク)	50重量部
カチオン性成分 レオレックス (第一工業製薬 4級アンモニウム塩含有カチオン性ポリマー)	30重量部
アクリルエマルジョン (粒子径 80 nm, 19%水溶液) 79重量部 (カチオン性ソープフリーエマルジョン、日本合成ゴム製)	79重量部
ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤	1重量部
メタノール	300重量部

からなる溶液を目付量 85 g、厚み 188 μm 未処理紙に含浸させ、80 °C で 3 分間熱風乾燥後、この処理紙を 100 °C に加熱した圧着ロール (線圧 5 kg/cm) 熱圧着して水性インキ印刷用紙を得た。処理後の紙厚みは※

ポリエーテルポリオール (三洋化成製、メルポール分子量 8万)	50重量部
カチオン性成分 レオレックス (第一工業製薬 4級アンモニウム塩含有カチオン性ポリマー)	30重量部
アルミナゾル (20%水溶液) (カチオン性微粒子 粒子径 100 × 20 nm、日産化学製)	75重量部

上記組成からなる原料をベント式二軸混練り機 (シリンドラー 140 °C、ダイス 120 °C) で 3 × 4 mm のペレットを得た。上記ペレットを 40 mm 押出機 (シリンドラー 150 °C) を用いて目付量 60 g、厚み 120 μm のポリエチレン系不織布の上に押し出し、5 °C に冷却したチルロールで冷却固化後、線圧 10 kg/cm の加熱圧着ロール (100 °C) で加圧処理後に水性インキ印刷用不織布シートを得た。処理後のシート厚み 115 μm、目付量 73 g であった。評価結果を表1に示す。

#### 【0060】比較例1

インク受容層 (A) が、カチオン性成分を含有しない成分からなること以外は実施例1と同様にして水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの保存性、印刷性、耐水性、透明性 (ヘイズ) を表1に示した。

#### 【0061】比較例2

インク受容層 (A) が、エチレン含有量 40 モル%、けん化度 96 モル% のエチレン-酢酸ビニル共重合体 40 重量% とポリエチレンオキサイド架橋体 60 重量% とを含有する成分 100 重量部に対して多孔質微粒子シリカ★

\* た。

#### 【0058】実施例5

支持基材層 (C) に紙を用いた実施例を次の構成で実施した。

50重量部
30重量部
79重量部
1重量部
300重量部

※ 188 μm、目付量 100 g であった。評価結果を表1に示す。

#### 【0059】実施例6

支持基材層 (C) に不織布を用いた実施例を次に示す。

50重量部
30重量部
75重量部

★ グル (粒径 1.8 μm) を 2 重量部配合してなる組成物であること以外は実施例1と同様にして水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの保存性、印刷性、耐水性を表1に示した。

【0062】表1から明らかなように、実施例1、2、3、4 の水性インク印刷用シートは、水性インク受容層 (A) にカチオン性成分を含有しない比較例1、2 の水性インク印刷用シートより保存性、耐水性、印刷性等が優れている。

#### 【0063】

【発明の効果】本発明に係る水性インク印刷用シートは、例えば水性インクジェットプリンター等で印字または画像等を印刷した場合、印刷物を長期間保存しても吸湿等によって、経時にインクが滲み、印字、画像等の輪郭部が不鮮明になることがなく極めて優れた印字性、印刷性を有するものである。しかも耐水性、光沢性、透明性、形態安定性等も極めて優れているので、例えばオーバーヘッドプロジェクター (OHP) 用シートとして好適に使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 08 L 29/04

101/00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 08 L 101/00

B 41 J 3/04

101 Y